

文章编号 1000-5013(2006)01-0050-04

# 配位化合物改性蒙脱石的结构及吸附性能

叶 玲

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要** 配合物的空间结构与中心离子的配位数,以及杂化轨道类型密切相关. 文中以氨为配位体,合成具有不同配位数的配合物,并引入蒙脱石层间,通过 XRD 及比表面积的测定等,研究各种配合物对改性蒙脱石的结构及吸附性能的影响. 结果表明,空间结构为正四面体和正八面体的 4 及 6 配位的配合物,经改性后的蒙脱石具有较大的比表面积和较强的吸附性能.

**关键词** 蒙脱石, 配位化合物, 改性, 结构, 吸附

**中图分类号** P 619.25<sup>+</sup>5; P 579

**文献标识码** A

蒙脱石是一类具有较好吸附性的层状硅酸盐粘土矿物,层间具有可交换的阳离子,通过采用其他阳离子与层间阳离子交换,可以改变蒙脱石原有的层间结构及性质. 这类改性蒙脱石由于吸附性能优异、价格低廉、使用方便和无污染等因素,受到国内外学者的广泛关注<sup>[1~3]</sup>. 然而用无机配合物作为改性剂,用不同配位数的配离子调控蒙脱石的层间域的报道则较少见. 为此,本文采用不同配位数的配合物,通过阳离子交换引入蒙脱石层间,研究不同的配合物改性蒙脱石的结构及吸附性能.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

钠基膨润土(主要成分为蒙脱石,浙江临安产,用沉降法提取粒度  $2\ \mu\text{m}$ ),阳离子交换容量  $\text{CEC} = 1.00\ \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其组成的质量分数分别为:  $\text{SiO}_2$ , 0.687;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.072;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.016;  $\text{MgO}$ , 0.034;  $\text{CaO}$ , 0.010;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.023;  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.009. 试剂:氨水、硝酸银、硫酸铜、氯化镍、氯化钴. 红色染料: F2G 直接大红(福建晋江凤竹印染厂提供).

### 1.2 不同配位数的配合物的合成

用不同金属离子相应的盐与过量的氨水( $V_{\text{氨}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$ ),按表 1 配制成各种配位化合物. 表中相应的盐量为  $m$ ,氨水为  $V_{\text{氨水}}$ ,蒸馏水为  $V_{\text{水}}$ .

表 1 各种配合物的制备配方

配合物	相应盐	$m/\text{g}$	$V_{\text{氨水}}/\text{mL}$	$V_{\text{水}}/\text{mL}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{AgNO}_3$	13.6	130	270
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ *	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19.0	400	0
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20.0	300	100
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19.0	300	100

\*有沉淀尚未溶解

### 1.3 蒙脱石的改性

按表 1 的体积比分别把上述配合物溶液缓慢地滴入质量分数为 0.02 的蒙脱石悬浮液中,搅拌,静置 2 d,用蒸馏水洗涤至 pH 值为 7,并配成质量分数为 0.01 的改性蒙脱石悬浮液.

收稿日期 2005-07-11

作者简介 叶 玲(1963-),女,副研究员,主要从事无机非金属材料的研究. E-mail: ylj@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(D0110011)

1.4 改性蒙脱石吸附染料性能测试

(1) 染液的配制. 直接大红染料配成质量分数分别为  $4.0 \times 10^{-5}$  和  $4.8 \times 10^{-5}$  的溶液. (2) 吸附性测试<sup>[4]</sup>. 取质量分数为  $4.8 \times 10^{-5}$  的染液 50 mL, 放入 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL 质量分数为 0.01 的改性蒙脱石土浆, 搅拌、离心. 上层清液用分光光度计 (上海光谱仪器有限公司, 722 型) 测定吸光度 ( = 523 nm, 蒸馏水作参比), 计算脱色率, 有

$$= (1 - \frac{A}{A_0}) \times 100 \%$$

在上式中,  $A_0, A$  分别为脱色前后染液的吸光度. 实际上, 此时对应于固体粉末吸附 60 mL、质量分数为  $4.0 \times 10^{-5}$  染料, 对于质量分数为  $4.0 \times 10^{-5}$  染液,  $A_0 = 0.745$ .

1.5 改性蒙脱石性能表征

层间结构及层间距  $d_{001}$  变化用 X 射线衍射仪 (德国布鲁克器械厂 D 8 型, Cu 靶, 计算机自动收集谱峰数据) 测定; 表面积变化用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2010M 型比表面积测定仪测定.

2 结果与讨论

2.1 改性蒙脱石对红色染料的吸附性

配位化合物通常是中心金属离子 (主要是过渡金属离子) 与配位体之间以配位键的形式形成的化合物, 不同的金属离子形成的配合物, 具有不同的结构、价态和半径等. 为了研究用其改性后蒙脱石的结构、性质变化, 我们选用氨作为配位体, 选择不同配位数的金属为中心离子合成带正电荷的配合物, 改性蒙脱石, 研究其吸附性能. 分别取 0.1 g 的各种改性蒙脱石的悬浮液 (10 mL 质量分数为 0.01 的改性蒙脱石) 于 50 mL 质量分数为  $4.8 \times 10^{-5}$  直接大红染料中, 测定改性蒙脱石的吸附性能, 结果如表 2 所示.

表 2 改性蒙脱石对红色染料的脱色率

改性剂	原土	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
A	0.693	0.571	0.020	0.051	0.047
/ (%)	6.98	23.4	97.3	93.2	93.7

由表中可知, 蒙脱石经各种配合物改性后, 对红色染料的吸附性能有明显的提高. 尤其是多配位数的配合物改性的蒙脱石, 其吸附脱色性能有大幅度提高, 从原土的 6.98 % 提高到 90 % 以上. 以氨为配位体的配合物是由中心离子与氨以配位键结合形成的, 不同的中心金属离子可通过不同的杂化方式提供不同数目的杂化轨道与配位体配位. 由此决定了配位体数目及配位化合物的空间构型, 其关系如表 3 所示. 由表 2, 3 可看出, 配合物的配位数较大时, 空间构型为 2 ~ 3 维的几何形体, 因而进入蒙脱石层间后能较大程度地撑开层间, 从而增大内表面积, 提高吸附性.

表 3 不同配位数的配合物的空间结构<sup>[5]</sup>

配位数	杂化方式	空间结构	示 例	配位数	杂化方式	空间结构	示 例
2	sp	直线	$[Ag(NH_3)_2]^+$	4	$sp^3$	正四面体	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$
4	$dsp^2$	正方形	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	6	$d^2sp^3$	正八面体	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

2.2 改性蒙脱石的层间结构

X 射线衍射的测定, 是检验蒙脱石层间结构变化的最佳手段之一. 其 001 网面衍射峰所对应的 2 值与层间距  $d_{001}$  成函数关系, 由此可知改性后的层间距. 001 网面衍射峰的 2 变小, 说明层间距增大, 反之亦然. 同时 001 网面衍射峰的强弱可说明层间的有序度, 即层间有序度高, 衍射峰强度大; 层间有序度低, 衍射峰强度小. 用 X 射线衍射测定改性前后蒙脱石的层间结构变化, 结果如图 1 所示. 图中谱线 a, b, c, d, e 分别表示原土及用  $[Ag(NH_3)_2]^+, [Ni(NH_3)_4]^{2+}, [Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_6]^{3+}$  改性的蒙脱石. 从图 1 中可见, 蒙脱石经不同配位数的配合物改性后, 001 网面的衍射峰的 2 与原土 2 相比稍有减少, 同时衍射峰的强度也有所增强 (除图 1 的谱线 c 外). 由此可见, 配位化合物能够不同程度地改变蒙脱石的层间结构, 使蒙脱石的片层有序度提高. 改性后蒙脱石的 2 变化不大, 即  $d_{001}$  增加不明显. 其原因可能是在烘干步骤中, 配位体氨不稳定挥发了, 导致改性蒙脱石层间只有简单的金属离子存在, 因而层间距  $d_{001}$  变化不大. 尽管如此, 配合物进入层间后疏通了层间孔道, 使层间有序度得到提高, 这是不

可否认的事实.

图 1 中经 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 改性的蒙脱石在 001 网面出现双峰,可能是由于同时伴生其他配合物存在. 即在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中伴生配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ;在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中伴生配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . 图 1 中 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 改性蒙脱石的层间距与其他不同,约为 1.463 nm,其原因将在下面说明.

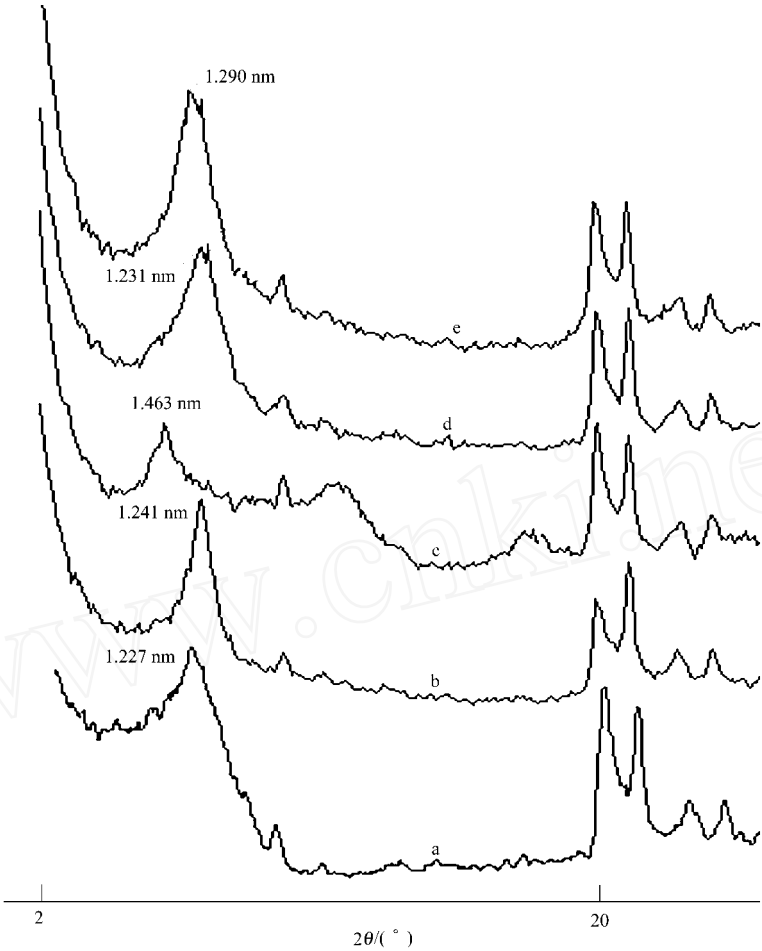


图 1 各种改性蒙脱石的 XRD 图

2.3 改性蒙脱石的比表面积

为了进一步研究不同配位数的配合物改性蒙脱石后的结构变化,同时也因为表面积是其吸附性能的直接影响因素,我们测定了各种改性蒙脱石的比表面积( $S$ ),结果如表 4 所示. 从表中可见,改性后的蒙脱石,尽管由于氨的挥发,层间距无明显变化,但比表面积有了显著的提高. 其增加的顺序与配位体的数目基本上成正比关系,即配位数越多,比表面积提高得越多.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  配合物改性后比表面积

表 4 改性蒙脱石的比表面积

配合物	原土	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
$S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	25.557 6	49.057 1	46.932 9	64.221 2	84.324 2

增大最明显. 可以认为,这是由于八面体构型的配合物能有效地进入并疏通蒙脱石的层间孔道,而四边形的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 较差些,直线型的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 最差. 因此,配合物的空间结构对改性后蒙脱石的表面性质有明显的影响.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  出现例外,可能与镍在弱碱性条件下易生成氢氧化物沉淀有关. 因为其  $K_{\text{不稳}}$  较大,约为  $1.82 \times 10^{-9}$ ,而  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的  $K_{\text{sp}}$  较小,为  $2.0 \times 10^{-15}$ ,  $K_{\text{sp}}/K_{\text{不稳}} = 1.1 \times 10^{-6}$ . 此值很小,说明由  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  转变为配合物 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的趋势很小,因而造成仅有少量的水合镍离子进入层间(图 1 中谱线 c 层间距为 1.463 nm,较其他非水合的金属离子更大). 尽管水合离子的稳定性相对较好,烘干后层间距相对较大,但因进入的水合镍离子太少,导致改性效果较差,层间结构有序度没有明显改善,因而比表面积较小.

用烘干后的改性蒙脱石各 0.1g 吸附处理红色染料,测定其脱色率,结果如表 5 所示. 结合表 2,4 可见,虽然干燥的改性蒙脱石的比表面积比原土有明显增大,但其吸附红色染料的性能却没有明显提高. 吸附性能比悬浮液降低了许多,可见配位体氨的挥发是主要原因. 同时,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  改性的蒙脱石比

表 5 烘干的改性蒙脱石的脱色性能

改性剂	原土	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
A	0.738	0.723	0.259	0.716	0.652
/ (%)	0.94	2.95	65.23	3.89	12.48

表面积虽不大,但层间距相对较大,对大分子染料的吸附性明显提高,因此吸附大分子物质的性能与层间距的大小关系更为密切.

3 结束语

(1) 带正电的配位化合物离子可以被引入蒙脱石层间,改变其层间结构. 但应选择较稳定的配合物,即  $K_{\text{不稳}}$  数值小,且配位体不易分解的配合物. (2) 配位化合物对蒙脱石层间结构的影响,与配合物中心离子的配位数、中心离子的杂化方式及空间结构有关. 杂化方式为  $\text{dsp}^2$ ,  $\text{sp}^3$ ,  $\text{d}^2\text{sp}^3$  相应空间构型的配合物,能更好地改变蒙脱石的层间结构. (3) 对蒙脱石进行层间孔道疏通可以增大比表面积,但比表面积大,不一定能更多地吸附大分子物质. 吸附大分子的能力,主要源于层间距的增大.

参 考 文 献

1 曹明礼. 蒙脱石层间化合物的制备及应用前景[J]. 材料导报,2001,15(4):30~32  
2 朱利中,陈宝梁. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理[J]. 环境科学学报,2000,20(3):21~25  
3 Zhul R X, Yu S. Use of cetyltrimethyl-ammonim brimide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water[J]. Environ Sci Tech,1998,32(21):3 374~3 378  
4 叶 玲,肖子敬,黄继泰. 改性膨润土在红色染液脱色处理中的应用[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2000,2(14):366~370  
5 武汉大学,吉林大学. 无机化学[M]. 高等教育出版社,2001. 878

Structure and Adsorption Performance of Montmorillonite  
Modified by Coordination Compounds

Ye Ling

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

**Abstract** The geometric structures of coordination compounds are related to the coordination number and the type of hybrid orbitals of central ions. The author synthesized various coordination compounds with different coordination number by using ammonia as ligand incorporated into interlamellar domain of montmorillonite; and studied the effect of these coordination compounds on the structure and the absorption performance of modified montmorillonite by X-ray diffraction and specific surface area. As indicated by the results, the montmorillonite with larger specific surface area and stronger absorption performance was the one modified by the coordination compounds with the geometric structure of tetrahedron or octahedron as well as the coordination number of 4 or 6.

**Key words** montmorillonite, coordination compound, modification, structure, adsorption